Lane Medical Library

Aus dem Laboratorium für medizinische Chemie an der Universität Bern

Ueber die

Einwirkung gespannter Wasserdämpfe

auf

Federn

und einen

eigentümlichen denselben anhaftenden

Kieselsäureester.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Fakultät der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht von

Katharina Winogradow

aus Moskau (Russland).

Bern.

Genossenschafts-Buchdruckerei.

1897.

Aus dem Laboratorium für medizinische Chemie an der Universität Bern

Ueber die

Einwirkung gespannter Wasserdämpfe

auf

Federn

und einen

eigentümlichen denselben anhaftenden

Kieselsäureester.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Fakultät der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht von

Katharina Winogradow

aus Moskau (Russland).

Bern.

Genossenschafts-Buchdruckerei.

1897.

Auf Antrag der Herren Prof. Dr. *Friedheim* und Dr. *v. Kostanecki* von der Fakultät angenommen.

Bern, 20. Dezember 1897.

Der Dekan:

Prof. Dr. Ferd. Vetter.

Dem Andenken meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. *Edmund Drechsel*, aus Dankbarkeit gewidmet.

D. V.

Als Horngewebe des tierischen Organismus bezeichnet man gewisse von demselben erzeugte Gebilde, die durch ihren lammellösen Bau, sowie durch einige mikrochemische Reaktionen (Löslichkeit und Färbung) charakterisiert sind. Man pflegt dazu nach Drechsel[1]) folgende Gebilde zu rechnen: äussere oder Cutisgebilde, wie Epidermis, Schwielen, Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner, Haare, Schuppen, Schildpatt, Federn, innere Horngebilde, wie Epithelien der Schleimhäute bei Wirbeltieren, Hornzähne, Walfischbarten, innere Schwielen und Schuppen, Kiemenbogen der Fische und Froschlarven, ferner das Linsengewebe und vermutlich noch andere Gebilde, wie die Schalenhaut der Hühnereier und die Scheiden der Nervenfasern. Alle Horngewebe sind in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlöslich, die genannten Reagentien entziehen ihnen nur gewisse Beimengungen (wie Fett, Salze) und lassen eine als *Keratin* bezeichnete Substanz, welche aber wohl fast in allen Fällen ein Gemenge ist, zurück. In verdünnten Alkalien lösen sich die genannten Gebilde unter starker Quellung um so schwieriger, je fester und älter sie sind, und unter Bildung von Schwefelalkali; durch Salpetersäure werden sie gelb gefärbt; durch längeres Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder konzentrierter Salzsäure werden sie unter Bildung von Leucin, Tyrosin etc. völlig zersetzt.

Bezüglich des Verhaltens der einzelnen Gebilde möge noch folgendes erwähnt werden:

Die Oberhaut, Epidermis, bildet die oberste Lage der menschlichen und tierischen Haut, und besteht selbst wieder aus zwei Schichten: der Schleimschicht und der

[1]) Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie.

Hornschicht. Während die unmittelbar unter der Oberhaut befindliche Lederhaut (cutis) mit Wasser gekocht Leim bildet, thut dies die Hornschicht der Epidermis nicht. Der Schwefelgehalt der Epidermis ist geringer als der der andern Horngebilde. Die Nägel und Krallen verhalten sich in jeder Hinsicht der Epidermis sehr ähnlich, sind aber etwas schwefelreicher.

Die Substanz der Hörner ist schwefelreich und dadurch ausgezeichnet, dass sie schon in feuchter Luft, noch mehr beim Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff ausgiebt.

Die Haare enthalten am meisten Schwefel, aber in sehr wechselnder Menge, und bilden mit Wasser in Berührung gebracht keinen Schwefelwasserstoff. Der Kieselsäuregehalt der Haare ist sehr bedeutend, bei menschlichen Haaren 9,52—13,89 % der Asche, in Tierhaaren 8,1—14,6 % der Asche.

Die *Federn* sind im allgemeinen den Haaren analoge Gebilde. Die mannigfachen Farben derselben, namentlich die schillernden, sind in den meisten Fällen nicht durch die Gegenwart besonderer Farbstoffe bedingt, sondern durch physikalische Verhältnisse; nur gelbe, braune und schwarze, sowie bestimmte rote und grüne Federn enthalten eigentümliche Pigmente, von denen das rote der Turakfedern, das Turacin, durch seinen bedeutenden Kupfergehalt besonderes Interesse darbietet. Mit Wasser auf 200° erhitzt, lösen sich Federn völlig auf. Ebenso wie die Haare enthalten auch die Federn häufig reichliche Mengen von Kieselsäure; den grössten Gehalt daran zeigen die Federn der Körner fressenden, den geringsten die der Fische fressenden Vögel, auch steigt der Gehalt mit dem Alter des Tieres, und ist im Federbarte grösser als in der Spule und dem Mark. So fand v. Gorup-Besanez z. B. für die bei 120° getrockneten Federbärte vom Rebhuhn: 3,79 % Asche mit 65 % SiO_2; von der Taube: 2,37 % Asche mit 25 % SiO_2 (ein junges Tier gab 0,86 % Asche mit einer Spur SiO_2); von der Sturmmöve: 1,25 % Asche mit einer Spur SiO_2; von der Gans: *a)* Federbart: 3,83 % Asche mit 38 % SiO_2; *b)* Spule: 0,54 % Asche mit 16 % SiO_2; *c)* Mark: 0,57 % Asche.

Krukenburg berichtet in seiner Arbeit: « Untersuchungen über den chemischen Bau der Eiweissstoffe » über die Resultate, die er bei der Einwirkung von gespannten Wasserdämpfen auf Fibrin und Keratin erhalten hat. Bei der Zersetzung des *Fibrins* fand er, dass abgesehen von einer geringen Trübung eine klare Flüssigkeit entstand, die Antialbumose, Hemialbumose und Pepton enthielt. Diese Körper trennte er in der Weise von einander, dass er die ursprüngliche alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisierte, wodurch Antialbumid ausgeschieden wurde. Die Hemialbumose wurde durch Sättigen der von Antialbumid befreiten Lösung mit Ammoniumsulfat gefällt; in der hiervon abfiltrierten Lösung wurde schliesslich das Pepton nachgewiesen. Durch einen andern Versuch konstatierte obengenannter Autor, dass bei der Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Fibrin auch Tyrosin und Leucin aus der Lösung erhalten werden kann. Aehnliche Resultate wurden bei der Zersetzung von Serumalbumin und Eialbumin erhalten.

Weitere Versuche stellte Krukenberg mit *Keratin* an und verfuhr dabei folgendermassen: [1]) « Wird nach den üblichen Methoden gereinigtes und durch anhaltende Pepsin-, wie Trypsineinwirkung von allem Verdaulichen befreites Keratin (aus Kuhhorn) dem Einflusse überhitzten Wassers ausgesetzt, so erfolgt unter günstigen Umständen eine vollständige Lösung zu einer bräunlich-gelben, mehr oder minder stark alkalischen, nach Schwefelwasserstoff riechenden, opalisierenden Flüssigkeit; diese filtriert, giebt einen Neutralisationsniederschlag, der sich bis auf wenige Fäserchen in siedender 5 %iger Kochsalzlösung auflöst. Der lösliche Anteil der Fällung besteht ausschliesslich aus einem Produkte, welches direkt aus dem Keratin hervorgegangen ist; wir wollen diesen Stoff Keratinose nennen und erhalten denselben sehr reichlich, wenn das Filtrat vom Neutralisationsniederschlage mit neutralem Ammoniumssulfat gesättigt, die Fällung abfiltriert, mit destilliertem Wasser aufgenommen und durch Dialyse im

[1]) Krukenberg, Chemische Untersuchung zur wissenschaftlichen Medicin, Seite 31 und 32.

fliessenden Wasser von dem Ammoniumsalze gereinigt wird. Unterwirft man eine derartige Keratinoselösung vor dem Aussalzen mit Ammoniumsulfat der Dialyse, konzentriert das Dialysat und sättigt nun mit Ammoniumsulfat, so entsteht regelmässig noch ein Niederschlag, der wegen der Nichtfällbarkeit in wässeriger Lösung durch Essigsäure keine Keratinose, allen Analogiefällen gemäss aber auch kein Pepton sein kann. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wenn das Dialysat von peptisch verdautem Eiweiss mit Ammoniumsulfat gesättigt wird. Jener durch Sättigen mit Ammoniumsulfat aus dem Dialysate der zersetzten Keratinflüssigkeit gewonnene Körper ist von mir nicht näher untersucht, teils deshalb nicht, weil das analoge Produkt, welches bei der Eiweisszersetzung gebildet wird, noch völlig unbekannt ist, teils auch deshalb nicht, weil ich fand, dass es nur durch den Ausfall gewisser Fällungsreaktionen von der Keratinose abweicht und das Verhalten reiner Keratinoselösungen gegen Fällungsmittel durch die geringen Mengen jener diffusiblen Beimengung deshalb nicht alteriert werden kann.

Von den Keratinosereaktionen seien nur einige besonders hervorgehoben. Reine Keratinoselösungen geben die Biuretprobe schon ohne erwärmt zu werden, und werden durch Mineralsäuren (Salzsäure, Salpetersäure, Metaphosphorsäure) wie durch Essigsäure in der Kälte gefällt; diese Niederschläge lösen sich beim Kochen wieder vollständig auf, kehren beim Abkühlen zurück und gestatten dieses abwechselnde Auflösen und Fällen eine unbeschränkte Anzahl von Malen. Ebenfalls starke Fällungen erzeugen Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure, welche beim Kochen aber nur teilweise verschwinden, sowie Quecksilberchlorid, Alaun, Silbernitrat, neutrales und basisches Bleiacetat, die im Ueberschuss des Reagenz unlöslich sind; beim Kochen mit dem Silbersalze erfährt letzteres eine Reduktion. Eisenchlorid ruft keine Veränderung hervor. Eine Uebereinstimmung der charakteristischen Keratinosereaktionen mit denen der Hemialbumose liegt auf der Hand, doch kann von einer Identität beider Substanzen schon deshalb keine Rede sein, weil Keratinose wohl die Millonsche Reaktion gibt, aber weder auf hie Kochprobe

mit konzentrierter Salzsäure, noch auf die Adamkiewiczsche Probe reagiert. »

Von Professor Drechsel wurde mir nun die Aufgabe gestellt, die Zersetzung der *Federn* durch gespannte Wasserdämpfe und die dabei sich bildenden Eiweissabbauprodukte von einander zu trennen, ihr Verhalten den bekannten Eiweissreagentien gegenüber zu prüfen und womöglich noch auf andere nebenher sich bildende Spaltungsprodukte zu fahnden.

Ich verfuhr dabei in folgender Weise: 2 g Fahnen von weissen Entenfedern erhitzte ich zunächst im zugeschmolzenen Glasrohr in einem Kanonenofen auf 160—180° während 4 Stunden. Beim Herausnehmen der Röhre zeigte sich, dass die Federn unter Zurücklassung einer schwarz aussehenden Masse, die der ursprünglichen Form der Federn glich, zum Teil aufgelöst waren. Ausserdem hinterblieb ein pulveriger Niederschlag. Beim Oeffnen der Röhre liess sich ein gewisser Druck feststellen, und aus der Röhre strömte Schwefelwasserstoff aus, der durch vorgelegtes Bleipapier nachgewiesen wurde.

Die gelbliche Lösung zeigte alkalische Reaktion und gab filtriert alle Eiweissreaktionen, sowohl die Reaktion mit Millons Reagens, als auch die Biuret- und Xanthoproteïnreaktion. Ferner habe ich Fällungen mit Alkohol, Essigsäure, verdünnter Salpetersäure, mit Kochsalz, Ammoniumsulfat, Ferrocyankalium (nach vorhergegangenem Ansäuern der Flüssigkeit mit Essigsäure) vorgenommen. Beim Kochen mit alkalischen Bleiacetat entstand ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid.

Der pulverige Niederschlag gab ebenfalls die Millonsche, die Biuret- und Xanthoproteïnreaktion, desgleichen die Reaktion von Adamkiewicz, löste sich jedoch in Ammoniak und Natronlauge nicht vollständig. Unter dem Mikroskop betrachtet, waren einige Kryställchen von oxalsaurem Calcium deutlich zu erkennen. Der pulverige Niederschlag wurde nun mit heisser Salzsäure behandelt, von dem ungelösten Teile abfiltriert und das Filtrat heiss mit Natriumacetat versetzt. Nach dem Erkalten schied sich ein weisser Niederschlag aus, jedoch fanden sich keine Kristalle von Calciumoxolat vor.

Die schwarzen Federnskelette, die der Einwirkung der gespannten Wasserdämpfe widerstanden, waren in ziemlich konzentrierter Natronlauge einigermassen löslich — diese Lösung gab die Biuretreaktion — während sehr verdünnte Salzsäure keine Wirkung zeigte.

Alsdann habe ich noch folgende Lösungsmittel für die Federn versucht:

In *konzentrierter Salzsäure* sind die Federn löslich; ihre Lösung färbt sich violett, dann braun.

Verdünntere Salzsäure (1 Volumen konzentrierter Salzsäure + 1 Volumen Wasser) löst gleichfalls die Federn zu einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit auf.

In *starker Natronlauge* sind die Federn vollständig mit gelber Farbe löslich.

Mit *konzentrierter Schwefelsäure* in Berührung gebracht, quellen die Federn stark auf; eine Lösung erfolgt erst nach 5 Monaten.

Trichloressigsäure färbt die Federn ebenfalls unter Quellung schön blauviolett.

Von *sirupdicker Phosphorsäure* werden die Federn erst nach längerem Kochen aufgenommen.

Chlorzinklösung ist ohne Einwirkung.

Um festzustellen, ob auch die Kiele ähnlich wie die Federn löslich sind, wurden dieselben im Autoclaven auf 180—190° mit Wasser erhitzt. Nach 2 Stunden wurde der abgekühlte Autoclav geöffnet. Die innere Wandung desselben war mit Kupfersulfid bedeckt. Ganz ähnlich wie beim Erhitzen der Fahnen mit Wasser gaben auch die Kiele eine gelbliche Lösung, sowie einen pulverigen Niederschlag und eine schwarze Masse. Die Lösung gab die gleichen Reaktionen wie beim vorher geschilderten Versuche, wodurch bewiesen ist, dass die Kiele beim Auflösen dieselben Produkte liefern wie die Fahnen. Diese Lösungsversuche wiederholte ich noch einigemal und jedesmal erhielt ich die gleichen Resultate.

Da nun die Reaktionen, die ich mit den Lösungen der Federn erhielt, auf das Vorhandensein von *Albumosen* hinwiesen, so trachtete ich danach, den Charakter derselben festzustellen. Zunächst versuchte ich verschiedene Fällungsmittel, wie Kochsalz, Magnesiumsulfat und Essig-

säure. Mit allen erhielt ich Niederschläge, jedoch war es mir unmöglich, die in ihnen enthaltenen Albumosen zu trennen. Bessere Resultate erhielt ich bei Anwendung von Ammoniumsulfat. Durch den Versuch stellte ich nämlich fest, dass bei Zusatz der Hälfte der zur vollständigen Sättigung erforderlichen Menge des Salzes ein Niederschlag entstand, der sich aus vollkommen klarer Lösung absetzte. Bei vollständiger Sättigung fiel dann ein zweiter Niederschlag aus. Somit enthielt die Lösung der Federn zwei Arten von Albumosen. Das zurückgebliebene Filtrat zeigte jedoch immer noch die Biuret- und die Millonsche Reaktion. Es war mir unmöglich, ein Fällungsmittel aufzufinden, um den, diese Reaktionen gebenden Körper zu isolieren.

Die beschriebenen ersten Versuche waren mit nicht entfetteten Federn ausgeführt worden. Die für die weitern Versuche benutzten Federn wurden zuerst vom Fett befreit. Die Extraktion des Fettes wurde im Drechselschen Extraktionsapparate vorgenommen und zwar bei den ersten Versuchen während 3—4 Tagen, später 8—12 Tage.

Die so behandelten Federn (30—40 g) habe ich nun im Autoclav mit 1800—2000 ccm Wasser 4—5 Stunden auf 140—170° erhitzt, hierauf wurde der Autoclav mit einem Liebigschen Kühler verbunden und die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert. Zuerst war das Destillat trüb, besass einen ziemlich scharfen Geruch und reagierte alkalisch, nach und nach wurde es jedoch klarer und zuletzt ging fast reines Wasser über. Die Trübung rührte wahrscheinlich von ungenügender Befreiung der Federn von Fetten her, zumal dieselben bei 8—12tägiger Extraktion mit Aether sofort ein wasserklares Destillat lieferten.

Das gesamte Destillat wurde nun mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und nochmals destilliert, bis die abdestillierte Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Alsdann wurde das Destillat mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine braune Masse zurück, die in absolutem Alkohol gelöst wurde. Diese alkoholische

Lösung ergab nach einigem Kochen mit Kaliumkarbonat, Filtrieren und Eindampfen einen äusserst geringen krystallinischen Rückstand, der unter dem Mikroskop betrachtet aus feinen Nädelchen bestand. Die Menge desselben war jedoch so gering, dass eine nähere Untersuchung nicht möglich war. Der schwarze Beschlag an den inneren Wandungen des Autoklaven bestand aus Kupfersulfid.

Die nicht überdestillierte Lösung hatte einen eigentümlichen, ziemlich scharfen Geruch, der an den Geruch von angebranntem Fleisch erinnerte. Am Boden befand sich ein gelblicher pulveriger Niederschlag und eine schwarze Masse. Die von dem festen Rückstand abfiltrierte Lösung der Federn war dunkelgelb und reagierte schwach alkalisch oder neutral. Nun wurde die Menge der Flüssigkeit genau gemessen und mit einer gleichen Menge gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt. Der hierdurch entstandene flockige Niederschlag war zuerst von gelber Farbe, verwandelte sich aber alsbald in eine braune, zähe Masse. In die von dieser Masse abfiltrierte Lösung trug ich hierauf fein gepulvertes Ammoniumsulfat bis zur vollständigen Sättigung ein. Der dadurch entstandene Niederschlag war auch zuerst hellgelb und flockig und wurde ebenfalls später dunkler und zäh. Diese beiden abfiltrierten, an der Luft getrockneten Niederschläge liessen sich leicht pulvern und stellten ein mehr oder weniger gelb gefärbtes Pulver dar.

Das Produkt der ersten Fällung löste ich hierauf in Wasser auf, filtrierte die erhaltene Lösung, fällte wiederum durch gesättigte Ammoniumsulfatlösung und wusch auf dem Filter mit halbgesättigter Lösung desselben Salzes aus. Alsdann habe ich den so gereinigten Körper mit Wasser aufgenommen, das ihm anhaftende Ammoniumsulfat durch Barythydrat entfernt, das überschüssige Barythydrat durch Ammoniumkarbonat ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Nach nochmaligem Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol erhielt ich einen Niederschlag, den ich mit absolutem Alkohol auswusch und über Schwefelsäure trocknete. Dieser Niederschlag, den ich *Albumose I* nennen will, stellt ein hellgelbes Pulver dar.

Beim Eindampfen des Filtrates blieb eine braune Masse zurück — *Albumose II* — die sich leicht zu einem bräunlichgelben Pulver zerreiben liess.

Der zweite Niederschlag (bei vollständiger Sättigung mit Ammoniumsulfat erhalten) wurde in Wasser gelöst, filtriert, wieder durch Sättigung mit Ammoniumsulfat ausgefällt und mit gesättigter Lösung dieses Salzes ausgewaschen. Die weitere Reinigung (Versetzen mit Barytwasser, dann mit Ammoniumkarbonatlösung, Ausfällung mit Alkohol u. s. w.) geschah, wie oben bei Albumose I angegeben. Seine Trocknung nahm ich ebenfalls in der oben angeführten Weise vor. Dieser Niederschlag – *Albumose III* — stellt ein gelbliches Pulver dar.

Das Filtrat von dem Alkoholniederschlag wurde nun auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und so ein Rückstand — *Albumose IV* erhalten. Das bei der Ausfällung der Albumosen III und IV zurückgebliebene Filtrat wurde durch Abdampfen stark konzentriert, unter Umrühren abgekühlt, durch Absaugen von dem auskrystallisierten Ammoniumsulfat befreit und mit Barytwasser versetzt bis kein Niederschlag von Bariumsulfat mehr entstand. Das in Lösung befindliche Aetzbaryt fällte ich nun, nach Filtration der Lösung – um das ausgefallene Baryumsulfat zu entfernen — mit Ammoniumkarbonat, filtrierte nochmals und dampfte nun bis zur Sirupkonsistenz ein. Dieser Sirup wurde nach und nach mit absolutem Alkohol vermengt, wodurch ein pulveriger Niederschlag entstand, der schnell abfiltriert, mit absolutem Alkohol gewaschen und über schwefelsäure getrocknet wurde. In folgender Weise wurde nun die Untersuchung des hierbei erhaltenen Filtrates ausgeführt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols nahm ich den zurückgebliebenen Sirup mit wenig Wasser auf und kochte einige Zeit mit Kupferoxydhydrat. Dann wurde die Lösung filtriert, auf dem Wasserbade konzentriert und eine Zeit lang sich selbst überlassen. Ich erhielt so eine geringe Menge blaugefärbter Nadeln, namentlich auf Zusatz von Alkohol. Für genauere Untersuchung aber reichte leider ihre Menge nicht aus. Wahrscheinlich stellen sie das Kupfersalz einer oder mehrerer Amidosäuren dar. Auch

aus der von den erwähnten blau gefärbten Nadeln abfiltrierten Flüssigkeit liess sich kein definierbarer Körper gewinnen. Nach Abdampfen des Alkohols, Ausfällen des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und vollständigem Eindampfen blieb nur ein Sirup zurück, der nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Die bis zu diesem Punkte meiner Untersuchungen erhaltenen Resultate fasse ich kurz wie folgt zusammen:

Von den fünf von mir isolierten Körpern lassen sich vier durch ihre Fällbarkeit mit Ammoniumsulfat als Albumosen charakterisieren, während der fünfte, da er durch Ammoniumsulfat nicht gefällt werden konnte und auch infolge einiger im weiteren Verlaufe dieser Arbeit zu besprechenden Reaktionen, wohl als Pepton angesehen werden kann. Die mit Kupferoxydhydrat auskrystallisierten feinen Nädelchen dürften wohl als Kupfersalz einer Amidosäure oder als Gemisch der Kupfersalze verschiedener bei der Zersetzung der Eiweisskörper schon öfter erhaltenen Amidosäuren zu betrachten sein, doch möchte ich diese Ansicht unter Vorbehalt ausgesprochen haben, da die Menge der erhaltenen Nadeln eine gar zu geringe war, um genauere Untersuchungen damit anstellen zu können, die zu sicheren Schlüssen berechtigten.

Dass die vier oben erwähnten Albumosen und das Pepton wirklich Eiweisskörper sind, ist zur Genüge durch folgende Reaktionen bewiesen: *Albumose I* ist in warmem Wasser leichter als in kaltem löslich und giebt mit folgenden Reagentien Niederschläge:

1. Mit Salpetersäure (der Niederschlag vermehrt sich beim Hinzufügen von grösseren Mengen der Säure).
2. Mit Pikrinsäure.
3. Mit Gerbsäure.
4. Mit Phosphorwolframsäure (nach vorhergegangenem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure).
5. Mit Quecksilberchlorid.
6. Mit Chlornatrium.
7. Mit Bleizucker.
8. Mit Kupfersulfat.
9. Mit Alkohol.
10. Mit Ammoniumsulfat.

11. Mit Magnesiumsulfat.
12. Mit salpetersaurem Uran.
13. Mit Ferrocyankalium (nach vorhergegangenem Ansäuern mit Essigsäure).

Es entstand hingegen kein Niederschlag mit Metaphosphorsäure. Mit alkalischer Bleilösung gekocht giebt diese Albumose einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid. Mit Millons Reagens entsteht beim Kochen ein roter Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos bleibt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Trichloressigsäure giebt sie eine gelbrote Färbung. Biuretreaktion schön violett, beim Kochen unverändert. Reaktion von Adamkiewicz tritt nach einigen Minuten ein, beim Kochen wird die Färbung intensiver. Xanthoproteïnreaktion: gelb, durch Hinzufügen von Ammoniak wird die Farbe intensiver.

Albumose II ist in Wasser nicht vollständig löslich. Die Lösung giebt Niederschläge: mit Salpetersäure (durch Hinzufügen einer grösseren Menge von Säure geht der Niederschlag in Lösung und fällt alsdann nur auf Zusatz von Chlornatrium aus), Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure (nach Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure), Quecksilberchlorid, Chlornatrium, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat und salpetersaurem Uran. Sie wird nicht gefällt durch Bleizucker, Kupfersulfat, Ferrocyankalium und Metaphosphorsäure. Beim Aufkochen der mit etwas Bleizucker versetzten alkalischen Lösung tritt Schwärzung unter Abscheidung von Bleisulfid ein. Mit Trichloressigsäure tritt beim Kochen eine blutrote Färbung ein. Mit Millonschem Reagens entsteht beim Erwärmen ein roter Niederschlag und die Flüssigkeit erscheint schwach gefärbt. Biuretreaktion rot; ist die Lösung der Albumose nicht genügend konzentriert, so färbt sie sich gelb. Diese Albumose zeigt die Reaktion von Adamkiewicz nicht. Xanthoproteïnreaktion gelb, auf Zusatz von Ammoniak orange.

Albumose III löst sich sehr leicht in Wasser und giebt Niederschläge mit: Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure (nach vorhergegangenem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure), Quecksilberchlorid, Chlornatrium (nach Ansäuern mit Essigsäure), Alkohol, Ammoniumsulfat,

Magnesiumsulfat, salpetersaurem Uran, Ferrocyankalium (nach vorhergegangenem Ansäuern der Flüssigkeit mit Essigsäure). Sie wird nicht gefällt durch Salpetersäure, Kupfersulfat, Bleizucker und Metaphosphorsäure. Mit alkalischer Bleilösung gekocht, giebt sie einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid. Mit Millons Reagens bildet sich beim Kochen ein roter Niederschlag, auch wird die Flüssigkeit gefärbt. Biuretreaktion: rötlichviolett, beim Kochen violettrot. Beim Kochen mit konzentrierter Trichloressigsäure färbt sie sich rötlichgelb. Die Reaktion von Adamkiewicz ist sehr schwach. Die Xanthoproteïnreaktion: gelb, auf Zusatz von Ammoniak wird die Färbung intensiver.

Albumose IV ist in Wasser ebenso leicht löslich wie Albumose I. Sie wird gefällt: durch Salpetersäure (der Niederschlag löst sich nicht auf Zusatz von mehr Säure), Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure (nach vorausgegangenem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure) Quecksilberchlorid, Chlornatrium, Bleizucker, Kupfersulfat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, salpetersaures Uran und Metaphosphorsäure. Mit alkalischer Bleilösung gekocht, giebt sie einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid. Mit Millonschem Reagens entsteht beim Kochen ein Niederschlag und Rotfärbung der Flüssigkeit. Biuretreaktion: nicht genügend konzentrierte Lösung giebt keine scharfe Reaktion, konzentriertere Lösung wird kirschrot gefärbt. Beim Kochen mit konzentrieter Trichloressigsäure färbt sich diese Albumose (wie Albumose II) schön rot. Die Reaktion von Adamkiewicz ist sehr schwach. Xanthoproteïnreaktion: auf Zusatz von Ammoniak orange.

Von den vier Albumosen, deren Darsellungsweise ich oben beschrieben habe, ist die Albumose II in Wasser am wenigsten löslich, fügt man aber etwas absoluten Alkohol hinzu, so löst sie sich leichter auf. Der nach dem Ausfällen dieser Albumosen aus dem Filtrate erhaltene Körper zeigt die Eigenschaften des Peptons. Derselbe saugt Wasser auf, zerfliesst an der Luft, indem er sich in eine braune Masse verwandelt und giebt folgende Reaktionen:

Beim Kochen mit Millons Reagens erscheint sowohl der Niederschlag, als die Flüssigkeit rot gefärbt.

Biuretreaktion: rot.

Die Färbung mit konzentrierter Trichloressigsäure ist schön rot.

Xanthoproteïnreaktion: auf Zusatz von Ammoniak orange.

Die Reaktion von Adamkiewicz tritt schwach ein.

Quecksilberchlorid giebt einen Niederschlag.

Gerbsäure: der Niederschlag ist in einem Ueberschuss von Gerbsäure löslich.

Phosphorwolframsäure + Salzsäure: Niederschlag.

Ferrocyankalium + Essigsäure: keine Fällung.

Verdünnte Salpetersäure
Chlornatrium
Ammoniumsulfat
Magnesiumsulfat
Pikrinsäure
Kupfersulfat
Bleizucker
} geben einen Niederschlag.

Mit alkalischer Bleilösung gekocht, entsteht ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid.

Der gelbe pulverige Niederschlag, der von den Federn nach dem Erhitzen mit Wasser auf 150—170° C. zurückblieb, ist teilweise in Ammoniak und Natronlauge löslich. Die Lösung in Ammoniak wurde filtriert und auf dem Wasserbade von Ammoniak befreit. Der gewonnene, pulverige, mit Wasser ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag stellt ein braunes Pulver dar und ist offenbar ein unreines Produkt. Es giebt die Biuret- und Xanthoproteïnreaktion, desgleichen die Reaktion von Millon und Adamkiewicz.

Die schwarze Masse, die ebenfalls von den Federn zurückbleibt, behält die Form der Federn. Beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge wird nur ein Teil derselben aufgelöst, überhaupt gelang es mir weder mit Säuren noch mit Alkalien, diese Masse aufzulösen. Beim Verbrennen hinterlässt sie Asche, die viel Kupfer enthält, — wahrscheinlich vereinigt sich der Schwefelwasserstoff, der bei der Zersetzung der Federn durch gespannten

Wasserdampf entsteht, mit dem Kupfer des Autoclaven und das gebildete Kupfersulfid setzt sich auf den unaufgelösten Teilen der Federn ab.

Analysen der vier Albumosen und des Peptons.

Wie aus den unten angeführten Analysen ersichtlich, schwankt die Menge des Kohlenstoffs bei allen vier Albumosen zwischen $48_{,04}\,\%$—$51_{,01}\,\%$, die Menge des Wasserstoffs zwischen $6_{,96}\,\%$—$7_{,89}\,\%$, die des Stickstoffs zwischen $13_{,11}\,\%$ $16_{,07}\,\%$. Die bei Halbsättigung mit Ammoniumsulfat gefällten Albumosen (I und II) enthalten eine grössere Quantität Kohlenstoff, als die bei Sättigung gefällten (III und IV). Albumose I enthält am wenigsten Wasserstoff, während Albumose II die wasserstoffreichste ist. Umgekehrt ist der Stickstoffgehalt in der Albumose I am grössten, in Albumose II ist er geringer als in allen übrigen. Den Analysen darf jedoch in diesen Fällen keine grosse Bedeutung beigelegt werden, da bei der Zersetzung der Federn mit gespanntem Wasserdampf sich ein unbekannter brauner Farbstoff bildet, der alle diese Albumosen braungelb färbt und begreiflicherweise auf die Menge des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs von Einfluss ist. Trotz aller darauf verwendeten Mühe gelang es mir nicht, die Albumosen von diesem Farbstoff zu befreien.

Folgende Versuche wurden angestellt, um die lästige Verunreinigung zu beseitigen: Die Lösungen der Albumosen wurden längere Zeit mit Tierkohle gekocht, in der Hoffnung, dass diese den Farbstoff aufnehmen würde, aber nach dem Kochen blieben die Lösungen ebenso stark gefärbt wie vorher. Ferner wurden die Lösungen mit Bleizucker versetzt und das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, da das Bleisulfid bekanntlich die Eigenschaft besitzt, verschiedene Farbstoffe mitzufällen. Aber auch dieser Versuch führte zu keinem Resultat.

Vor der Analyse habe ich alle vier Albumosen noch einmal in Wasser gelöst und der langwierigen, oben beschriebenen *Reinigung* durch Ammoniumsulfat unterworfen. Nach Zusatz von Barythydrat, Ausfällung des

überschüssigen Barythydrats mit Ammoniumcarbonat, Reinigung durch Ausfällen mit Alkohol u. s. w. wurden die bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanzen mit Bleichromat (4 Teile) und Kaliumbichromat (1 Teil) gemengt und mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt.

Resultate.

1. 0,1550 g der bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten *Albumose I* lieferten:
   0,2855 g CO_2 = 0,07785 g C = 50,23 % C
   0,1090 g H_2O = 0,01211 g H = 7,81 % H.
2. 0,2855 g Substanz lieferten:
   0,5230 g CO_2 = 0,14262 g C = 49,96 % C
   0,1570 g H_2O = 0,01744 g H = 6,11 % H.
3. 0,1570 g der bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten *Albumose II* lieferten:
   0,2970 g CO_2 = 0,0810 g C = 51,59 % C.
   0,1110 g H_2O = 0,01233 g H = 7,85 % H.
4. 0,1232 g Substanz lieferten:
   0,2280 g CO_2 = 0,06218 g C = 50,43 % C
   0,0880 g H_2O = 0,00977 g H = 7,93 % H.
5. 0,1180 g der bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten *Albumose III* lieferten:
   0,2060 g CO_2 = 0,05618 g C = 47,61 % C
   0,0840 g H_2O = 0,00933 g H = 7,90 % H.
6. 0,1548 g Substanz lieferten:
   0,2930 g CO_2 = 0,0799 g C = 48,48 % C
   0,1145 g H_2O = 0,01272 g H = 7,71 % H.
7. 0,2285 g der bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten *Albumose IV* lieferten:
   0,4050 g CO_2 = 0,1104 g C = 48,24 % C
   0,1480 g H_2O = 0,01644 g H = 7,15 % H.
8. 0,248 g derselben Substanz lieferten:
   0,4640 g CO_2 = 0,12654 g C = 51,02 % C
   0,1670 g H_2O = 0,01855 g H = 7,48 % H.
9. 0,1870 g des bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten *Peptons* lieferten:
   0,3091 g CO_2 = 0,8430 g C = 45,08 % C
   0,1181 g H_2O = 0,01312 g H = 7,02 % H.

Die *Stickstoffbestimmungen* nahm ich nach der Methode von Dumas vor.

1. 0,1000 g der *Albumose I* gaben:
   15,0 ccm N bei 27 ° C und 711 mm Hg = 0,01607 g N = 16,07 % N.
2. 0,2090 g der *Albumose II* gaben:
   28,4 ccm N bei 22,5 ° C und 711 mm Hg = 0,027399 g N = 13,11 % N.
3. 0,0900 g der *Albumose III* gaben:
   13,0 ccm N bei 23 ° C und 711 mm Hg = 0,01410 g N = 15,67 % N.
4. 0,1610 g der *Albumose IV* gaben:
   20,2 ccm N bei 23,5 ° C und 711 mm Hg = 0,02183 g N = 13,56 % N.
5. 0,1435 g des *Peptons* gaben:
   23,5 ccm N bei 23,5 ° C und 713 mm Hg = 0,02554 g N = 17,80 % N.

		C	H	N	Asche	Mittel C	Mittel H	Mittel N
Albumose I	(1. Darstellung)	49,96 %	6,11 %	16,07 %	Spuren	50,09 %	6,96 %	16,07 %
id.	(2. »)	50,23 %	7,81 %	—	0,82 %			
Albumose II	(1. »)	51,59 %	7,85 %	13,11 %	0,24 %	51,01 %	7,89 %	13,11 %
id.	(2. »)	50,43 %	7,93 %	–	3,70 %	auf aschenfreie Subst. berechnet		
Albumose III	(1. »)	48,48 %	7,71 %	15,69 %	13,33 %	auf aschenfreie Subst. berechnet		
id.	(2. »)	47,61 %	7,90 %	—	0,98 %	48,04 %	7,80 %	15,69 %
Albumose IV	(1. »)	48,24 %	7,15 %	13,56 %	1,03 %	49,63 %	7,31 %	13,56 %
id.	(2. »)	51,02 %	7,48 %	·	Spuren			
Pepton		45,08 %	7,02 %	17,80 %	3,33 %			

Auf Grund dieser Analysen ist zu konstatieren, dass die Albumosen und das Pepton aus den Federn sich zum Keratin so verhalten, wie die Albumosen aus Fibrin zu dem letztern. Hat doch Herth[1]) gefunden, dass die Albumosen aus Fibrin annähernd dieselbe Zusammensetzung wie das Fibrin besitzen. Die Albumosen aus den Federn, beziehungsweise aus Keratin enthalten 48,04 % bis 51,01 % Kohlenstoff, 6,96—7,89 % Wasserstoff, 13,11—16,07 % Stickstoff, das Keratin, aber 52,4 % Kohlenstoff, 7,2 % Wasserstoff, 17,9 % Stickstoff. Hinsichtlich Peptons fanden Kühne und Chittenden, dass dasselbe bei etwa demselben Wasserstoffgehalt und demselben oder höherem Stickstoffgehalte bedeutend ärmer an Kohlenstoff ist, als die Albumosen[2]). Das Pepton aus den Federn enthält bedeutend weniger Kohlenstoff (nur 45,08 %) und ungefähr ebensoviel Wasserstoff (7,02 %) und Sticktoff (17,80 %).

Die beigefügte Tabelle ermöglicht die Vergleichung der Reaktionen, welche die Albumosen und das Pepton geben. Aus ihr lässt sich ersehen, dass die Millonsche Reaktion am stärksten bei der Albumose IV und am schwächsten bei der Albumose I ist. Die Biuretreaktion ist am schwächsten bei Albumose II. Albumose I und IV geben bei dieser Reaktion violette Färbung, Albumose II eine rote, während Albumose III sich rötlichviolett, beim Erwärmen violettrot färbt. Mit Trichloressigsäure färben sich die Albumosen II und IV gleich intensiv blutrot, die Albumosen I und III geben gelbrote Färbung. Während die Albumosen II und III die Reaktion von Adamkiewicz gar nicht geben, tritt bei Albumose I eine starke, bei Albumose IV nur eine schwache Färbung auf. Die Xanthoproteïnreaktion zeigt wiederum die Aehnlichkeit zwischen den Albumosen I und III, respektive II und IV. Mit Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Magnesiumsulfat, salpetersaurem Uran werden alle gleich gefällt.

Das Verhalten der Albumose II gegen Ferrocyan-

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. I, und Monathefte für Chemie, Bd. V.

[2]) Lehrbuch der physiologischen Chemie von Hammersten.

kalium mit Essigsäure zeigt eine Aehnlichkeit mit dem Pepton, da sie durch diese Reagentien nicht gefällt wird, während bei Albumose I, III und IV diese Reaktion eintritt.

Die Fällbarkeit mit Kochsalz und mit Alkohol weist wiederum auf die Aehnlichkeit der Albumosen I und III hin.

Der Niederschlag mit Bleizucker ist bei I und IV gleich, während bei II und III kein Niederschlag erfolgt.

Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Salpetersäure unterscheidet sich die Albumose III von den andern durch Nichtfällbarkeit.

Gemäss ihrer Fällbarkeit aus salzfreier Lösung durch Salpetersäure darf man die Albumosen I, II und IV zu den primären, die Albumose III hingegen zu den sekundären zählen. Im Widerspruch zu dieser Klassifizierung steht aber das Verhalten der Albumose II zu Ferrocyankalium und Essigsäure. Hiernach wäre dieselbe zu den sekundären zu zählen.

Die Albumosen I und III sind den Deuteroalbumosen ähnlich, da sie durch Kochsalz in saurer Lösung gefällt werden. Die Albumosen II und IV werden durch Kochsalz in neutraler Lösung gefällt, wodurch sie eine Aehnlichkeit mit den Protalbumosen aufweisen. Im allgemeinen aber können diese Albumosen mit keinen anderen Albumosen identifiziert werden. Hetero-, Prot- und Deuteroalbumosen entstehen aus dem Fibrin durch Pepsinverdauung, während die oben beschriebenen Albumosen aus dem Keratin der Federn, welches sich von dem Fibrin in seiner Zusammensetzung deutlich unterscheidet, bei Einwirkung gespannter Wasserdämpfe erhalten werden. Nach Drechsel [1]) ist im Keratin ein Teil des Eiweiss-Sauerstoffes gegen Schwefel und ein Teil des Leucins oder irgend einer anderen Amidosäure gegen Tyrosin ausgetauscht.

Das aus dem Keratin der Federn gewonnene Pepton zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Pepton, welches bei Pepsinverdauung des Fibrins entsteht. Beide sind ungemein hygroskopisch und werden von Ammoniumsulfat

[1]) Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie, 3.

Pikrinsäure und Ferrocyankalium + Essigsäure nicht gefällt. Sie geben hingegen Fällungen durch Alkohol, Phosphorwolframsäure (nach Ansäuerung mit HCl) und Gerbsäure. Das Pepton der Pepsinverdauung enthält 51,40 % Kohlenstoff, 6,95 % Wasserstoff und 17,13 % Stickstoff, das Keratin-Pepton aber enthält 45,08 % Kohlenstoff, 7,02 % Wasserstoff, 17,8 % Stickstoff. Neumeister bezeichnet die bei der Einwirkung von gespannten Wasserdämpfen erhaltenen albumin- und albuminosenähnlichen Eiweisskörper als Atmidalbumin und Atmidalbumose. Die Vergleichung derselben mit den von mir dargestellten Albumosen führte mich zu folgenden Betrachtungen:

Das Atmidalbumin von Neumeister löst sich nach seinen Angaben leicht mit neutraler Reaktion in Wasser zu einer völlig klaren Flüssigkeit, die sich beim Kochen in keiner Weise verändert. Konzentrierte Lösungen zeigen dagegen stets eine Opalescenz, um so mehr, je konzentrierter sie sind. Beim Eindampfen wässeriger Lösungen bleibt der Körper als glasige Kruste zurück, welche vom Wasser leicht und vollständig wieder aufgenommen wird[1]). Dieses Atmidalbumin zeigt ein auffallendes Verhalten gegen Salpetersäure: «setzt man nämlich tropfenweise Salpetersäure zu einer wässerigen Auflösung des Atmidalbumins, so entsteht je nach der Konzentration der Lösung früher oder später ein voluminöser Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst, vielmehr sich zu einem Koagulat zusammenballt. Einige weitere Tropfen bewirken eine klare Lösung, die sich auch beim Abkühlen nicht trübt. Fährt man mit dem Zusatz von Salpetersäure fort, so bildet sich von neuem ein Niederschlag, der sich aber wie eine Albumosenfällung verhält, nämlich beim Kochen verschwindet, beim Abkühlen wiederkehrt. Allmählich löst sich bei noch fernerem Zugeben von Salpetersäure die in der Kälte entstandene Fällung in der Siedehitze nicht mehr vollkommen, es tritt in konzentrierteren Lösungen sogar wieder eine teilweise Koagulation beim Kochen ein[2])». Obgleich die Albumosen aus dem Keratin der

[1]) Neumeister. Ueber die nächste Einwirkung gespannter Wasserdämpfe auf Proteïne und über eine Gruppe eigentlicher Eiweisskörper und Albumosen. 1889.

[2]) Ibidem.

Federn sich im Wasser lösen und beim Eindampfen eine glasige Kruste hinterlassen, unterscheiden sie sich in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure deutlich von dem Atmidalbumin. Die einzige Aehnlichkeit mit dem Atmidalbumin wäre bei der Albumose III und IV in ihrem Verhalten gegen Ammoniumsulfat zu verzeichnen; dieselbe reicht indessen nicht aus, um diese Albumosen mit dem Atmidalbumin zu identifizieren, um so mehr als das letztere beim Kochen mit alkalischer Bleilösung kein Schwefelblei abscheidet, während die zwei Albumosen eine deutliche Schwärzung aufweisen.

Mit der Atmidalbumose von Neumeister haben sie insofern Aehnlichkeit, als sie, wie die Deuteroalbumosen, mit Salpetersäure in salzfreier Lösung gefällt werden. Was die Menge des Kohlenstoffs (48,04 %) und des Wasserstoffs (7,08 %) betrifft, so steht die Albumose III der Atmidalbumose nahe, welche 48,4 % Kohlenstoff und 7,55 % Wasserstoff enthält, die Menge des Stickstoffs (15,09 %) ist jedoch bei der Albumose III grösser als bei der Atmidalbumose (13,58 %). Das Verhalten beider gegen Salpetersäure und Kochsalz ist gleich. Im allgemeinen besteht jedoch wenig Aehnlichkeit zwischen den durch gespannten Wasserdampf gewonnenen Zersetzungsprodukten des Fibrins und denjenigen des Keratins der Federn, welcher Umstand natürlich auf die Verschiedenheit des Fibrins und des Keratins zurückzuführen ist.

Meine Ausführungen zeigen:

1. Dass das Keratin der Federn bei Einwirkung von gespanntem Wasserdampf sich ähnlich dem Fibrin in Albumosen, Pepton und Amidosäuren zersetzt.

2. Dass diese Albumosen sich von einander durch ihre Reaktionen unterscheiden, jedoch mit keiner einzigen Albumose aus Fibrin identisch sind.

3. Dass das aus den Federn gewonnene Pepton viel Aehnlichkeit mit dem bei Pepsinverdauung des Fibrins erhaltenen Pepton zeigt. — Es scheint somit, dass, je weiter die Zersetzung verschiedener Eiweisskörper getrieben wird, desto ähnlicher die Zersetzungsprodukte werden. Das relative Mengenverhältnis unter den entstandenen Albumosen blieb fast immer gleich, ohne Rück-

sicht darauf, wie lange die Federn der Einwirkung des Wasserdampfes ausgesetzt waren; dagegen vermehrte sich die Menge des Peptons bei längerer Einwirkung, wodurch die Menge sämtlicher Albumosen sich natürlich verminderte.

Isolierung eines Kieselsäureesters aus Federn.

Bei der Entfettung der Federn durch Extraktion mit Aether, der zufällig etwas absoluten Alkohol enthielt, bemerkte ich, dass das klare Extrakt beim Abkühlen trüb wurde. Den nach einigem Stehen ausgeschiedenen Niederschlag filtrierte ich ab und verbrannte ihn im Platintiegel, wobei eine verhältnismässig grosse Menge Asche zurückblieb, die allem Anscheine nach aus Kieselsäure bestand. Der Gedanke, dass diese Kieselsäure in anorganischer Verbindung in den Federn enthalten sein könnte, war natürlich schon wegen der Aetherlöslichkeit des Körpers ausgeschlossen, daher musste ich annehmen, dass hier die Kieselsäure in organischer Verbindung vorliege.

Um mir noch eine grössere Menge des in Frage stehenden Körpers zu verschaffen, extrahierte ich cirka 250 g Federn nach und nach während 10 -12 Tagen mit alkoholhaltigem Aether und filtrierte den beim Erkalten des Extraktes entstandenen Niederschlag ab. Das möglichst konzentrierte Filtrat ergab einen Niederschlag, den ich zusammen mit dem ersten in wenig Chloroform löste und filtrierte. Das Filtrierpapier wurde zuvor mit Flusssäure gewaschen, so dass die Kieselsäure nicht von diesem stammen konnte. Das klare Filtrat fällte ich mit absolutem Alkohol, wusch den abfiltrierten Niederschlag mit absolutem Alkohol und trocknete ihn im Vacuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht. Auf diese Weise erhielt ich ungefähr 0,07 g eines weissen Pulvers, welches seinen Schmelzpunkt bei 52° hatte und sich in Aether, Chloroform und beim Kochen in Alkohol löste. Seine Lösung in Chloroform färbte sich beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure nicht rot, folglich enthielt diese Substanz kein Cholesterin. Die zurückgebliebenen 0,067 g wurden zur Analyse verwendet, die ich im beiderseits offenen Rohre im Platinschiffchen aus-

führte; vorgelegt wurden Kupferoxyd und Kupferdrahtnetzspirale.

0,0670 g lieferten:

0,1970 g CO_2 = 0,05372 g Kohlenstoff = 80,19 % Kohlenstoff, 0,0730 g H_2O = 0,008111 g Wasserstoff = 12,11 % Wasserstoff und 0,0020 g Asche = 2,98 %.

Um die Natur dieser Asche sicher festzustellen, wurde sie im Schiffchen mit etwas Flusssäure übergossen, in der sie sich leicht löste und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft. Es hinterblieben noch 0,0005 g Rückstand, der aber wohl ganz aus der Flusssäure stammte, da diese beim Verdampfen im Platintiegel auch einen kleinen Rückstand hinterliess. Da der grösste Teil der in Flusssäure gelösten Asche sich verflüchtigte, so kann man daraus schliessen, dass dieselbe aus Kieselsäure bestand. (Borsäure erscheint ausgeschlossen, da die Asche nicht schmelzbar war.)

Auf Grund dieses Ergebnisses ist wohl der Schluss zulässig, dass diese Substanz ein Kieselsäureester sei [1]; aus den Analysenwerten lässt sich die Formel $Si(OC_{31}H_{59}O)_4$ berechnen, wonach die Substanz der Orthokieselsäureester eines zweiwertigen mit dem Cholesterin homologen Alkohols $C_{31}H_{60}O_2$ wäre. Da mir aber zur Ausführung dieser einen Analyse sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, so kann die Richtigkeit dieser Formel wohl erst durch fernere Untersuchungen nachgewiesen werden.

In der Annahme, dass diese Substanz Cholesterinester sein konnte und um die Möglichkeit zu haben, sie mit synthetischem Ester zu vergleichen, habe ich die Synthese des Orthokieselsäurecholesterinesters ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde das durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigte Cholesterin im Vacuum über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet, in Chloroform gelöst, zu der Lösung die berechnete Menge Siliciumtetrachlorid hinzugefügt und einige Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Als die Chlor-

[1] Vergl. Vorläufige Mitteilung über einen natürlich vorkommenden Kieselsäureester von E. Drechsel, Centralblatt für Physiologie 1897, Heft 11.

wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde das Chloroform im Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer zähen Masse, die in Aether löslich und durch Alkohol ausfällbar war. Die zähe Masse habe ich in möglichst wenig Aether gelöst, dann in einer Kältemischung auf — 10° abgekühlt, wobei weisse Nadeln auskrystallisierten, die schnell abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Diese Nadeln schmelzen bei 59°. Die Lösung in Chloroform gab mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt die Reaktion auf Cholesterin, mit konzentrierter Trichloressigsäure erhitzt färbte sich die Substanz eigentümlich rotviolett. Diese Färbung wurde von mir durch Einwirken desselben Reagens auch beim Cholesterin festgestellt und bewog mich, nachstehende Substanzen darauf zu untersuchen, ob sie auch diese Färbung geben. Es stellte sich heraus, dass die Deuteroalbumose und das Pepton sich beim Kochen mit Trichloressigsäure blutrot färben, Fibroin — rötlichgelb, Leim — gelb, Cocons der Seidenraupe — zuerst grün, dann gelb, Tyrosin — gelb und die Federn — schön violett.

Die Analyse des von mir dargestellten Esters ergab folgendes Resultat: 81,90% Kohlenstoff, 11,74% Wasserstoff, 3,94% SiO_2 und daneben 1,08% Chlor, woraus hervorgeht, dass dem Orthokieselsäureester noch etwas Monochlorhydrin beigemengt war. Die Formel $Si(C_{26}H_{43}O)_4$ verlangt 82,54% Kohlenstoff, 11,38% Wasserstoff und 3,97% SiO_2. Nach zweimonatigem Verbleiben in einem gut verschlossenen Präparatenglase hatte sich der von mir dargestellte Cholesterinester anscheinend zersetzt, denn der Schmelzpunkt war auf 107° C verschoben, auch stellte die Substanz nicht mehr ein weisses Pulver dar, sondern bildete eine gelbliche feste Masse.

Die beschriebene aus den Federn dargestellte Substanz ist die erste organische Siliciumverbindung, die in der Natur bisher angetroffen wurde, sie deutet auf das Vorkommen von Kieselsäure im Organismus als Ester hin. Bis jetzt herrschte die Ansicht, dass das Silicium die Stelle des Kohlenstoffs in den organischen Verbindungen

einnehmen könne, welcher Ansicht zufolge Ladenburg [1]) und W. Lange [2]) Siliciumcellulose, eventuell eine der Siliciumpropionsäure analog konstituierte Verbindung darzustellen versuchten, jedoch ohne Erfolg.

Da es wünschenswert erschien, die Analyse des Esters noch einmal mit mehr Substanz auszuführen, so liess ich in einer Fabrik 22 kg Federn mit alkoholhaltigem Aether extrahieren. Ich erhielt das Extrakt, konnte aber aus demselben den Kieselsäureester, den ich vorher aus dem atherischen Extrakt der Federn isoliert hatte, nicht erhalten. Wie ich vermute, wurde in der Fabrik wasserhaltiger Alkohol genommen, was für die Lösung des Esters nachteilig war. Der plötzliche Tod meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professors Drechsel, nötigte mich, meine weiteren Versuche zu verschieben.

---

[1]) Berl. Ber. V. 568.
[2]) Berl. Ber. X. 822.